



リチウム空気電池の正極反応のその場構造追跡

近藤 敏啓¹, 青木 誠¹¹ お茶の水女子大学

キーワード：リチウム空気電池，正極反応（空気極反応），オペランド XRD 追跡，放射光利用

1. 背景と研究目的

蓄電池の高度化への要求が高まっている現在、現行のリチウムイオン蓄電池の理論エネルギー密度は限界を迎えつつあり、高いエネルギー密度を有し、究極の蓄電池と呼ばれているリチウム空気電池 (LAB) の実用化は急務となっている。しかしながら、電池という箱に入っている中で起こっている電池反応 (充放電反応) を正しく理解し、反応メカニズムを把握して高性能化させるためには、電池本体を解体することなく充放電反応が起こっている「その場」(オペランド) で反応を観る必要がある。逆に LAB が実用化されていないのは、LAB の主に正極 (空気極) の充放電反応メカニズムが未だに解明されていないからである。本研究の研究対象である LAB の正極反応において、生成物の同定および電池反応に関係する結晶構造をオペランド測定可能な手法は、唯一 X 線回折 (XRD) のみである。そこで、高輝度・高エネルギーな X 線源である放射光を利用して、LAB を作動させながらオペランド XRD 測定し、空気極反応のその場追跡を試みた。

2. 実験内容

測定した電池セルは事前に放電したものを用いた。アルゴンガス雰囲気グローブボックス中で組んだセルの構成は上部から、ガス拡散層兼正極集電体として厚さ約 100 μm のカーボンペーパー、正極として厚さ約 300 μm 、直径 16 mm ϕ の炭素自立膜 (電解液: 60 μL)、厚さ 20 μm のセパレータ (電解液: 20 μL)、負極側電解液保持用の厚さ 100 μm のガラスフィルター (電解液: 30 μL)、負極として厚さ 300 μm のリチウム箔である。電解液には、0.5 M LiNO_3 、0.5 M LiTFSI 、および 0.2 M LiBr を含むテトラグライム溶液を用いた。放電速度は、 -0.4 mA/cm^2 、放電容量は 4 mAh/cm^2 である。

研究室においては普段 300 mL/min 程度で酸素を通気させながら充放電反応させており、1 サイクルの充放電反応には、10 L のガスボンベ (フル充填 ca. 14 MPa) 1 本が必要であるが、ビームライン BL8S1 においては 100 mL 以上の高圧ガスボンベを持ち込むことができなかったため、98 mL のガスボンベ (フル充填 ca. 17 MPa) を 20 本持ち込んで 30 ~ 50 mL/min で通気しながら実験を行った。XRD 測定は、エネルギー 14.37 keV のエネルギー (波長 0.863 Å) の X 線を照射し、二次元検出器で検出した回折 X 線を各回折角 (2θ) で積分し回折 X 線の回折角依存性 (XRD プロファイル) を得た。

3. 結果および考察

Fig. 1 に持ち込んだ放電済みの試料の広い回折角の範囲の XRD プロファイルを示す。予想された放電生成物である Li_2O_2 の他に、 LiOH の無水物および水和物が生成していることがわかった。これは試料作成中 (放電中) の酸素通気速度が通常より低かったこと、およびそれに伴って水分がセル内に混入してしまったためと考えられる。この試料の充電過程を狭い回折角の範囲で XRD その場追跡

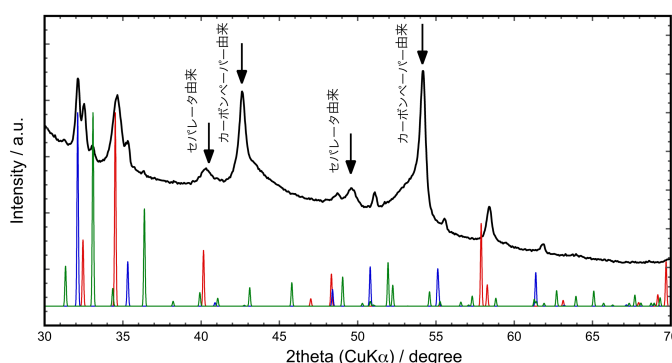


Fig. 1 放電済み試料の XRD プロファイル (黒線) と、ラボ用 XRD 装置で測定した粉末 XRD プロファイル (赤線: Li_2O_2 、青線: LiOH 、緑線: LiOH 一水和物)。

したが、充電電圧が 5 時間ほど（充電容量約 2 mAh/cm²）で 4.5 V を超えてしまった。そのため、定電流充電を諦め、4.5 V で 1 晩おいておき、翌日測定したところ、すべての放電生成物が酸化溶解したことが確認された。その試料を再放電させたところ、2 サイクル目の放電では、放電過電圧が 1 サイクル目より減少し、Li₂O₂ と LiOH 無水物が生成する様子が観測された。今回のビームタイムで、XRD 測定条件の詳細がわかったため、次回は、酸素通気の方法を改良して臨みたく、計画中である。